



KOREAN . ATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code: B1

(11) Publication No. 1019980162876

(44) Publication Date. 19980901

(21) Application No. 1019960039239

(22) Application Date. 19960911

(51) IPC Code:

C04B 35/462

(71) Applicant:

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor:

KIM, HYO TAE

KIM, YUN HO

NOH, YEONG HO

(30) Priority:

(54) Title of Invention

MICROWAVE DIELECTRIC MAGNETIC COMPOSITION FOR TEMPERATURE
COMPENSATION ENABLING OF SINTERING AT LOW TEMPERATURE

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a microwave dielectric magnetic composition which includes ZnTiO₃ as basic component so that it shows various temperature compensation range with excellent dielectric property.

CONSTITUTION: In the microwave dielectric magnetic composition for temperature compensation enabling of sintering at low temperature which is composed of ZnTiO₃ prepared by mixing zinc oxide and titanium oxide in a stoichiometric way, the microwave dielectric composition is sintered at low temperature by configuring (Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ wherein Zn²⁺ ion is replaced by Mg²⁺.

COPYRIGHT 2001 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51)○Int. Cl. 6

C04B 35 /462

(11) 등록번호

특0162876

(21) 출원번호

특1996-039239

(24) 등록일자

1998년09월01일

(22) 출원일자

1996년09월11일

(65) 공개번호

특1998-020671

(73) 특허권자

한국과학기술연구원 박원훈

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

(72) 발명자

김효태

서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 24/3 KIST아파트 36호

김윤호

서울특별시 노원구 공릉2동 254 태릉우성아파트 6동 803호

노영호

대전광역시 서구 월평동 301 누리아파트 111동 801호

(74) 대리인

박장원

심사관 : 반용병

(54) 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물

요약

본 발명은 비교적 낮은 온도에서 소결조제 없이 치밀한 미세구조와 우수한 유전특성을 가지며 다양한 온도보상범위를 가지는 유전체 조성을 제공하기 위하여 산화아연과 산화티타늄이 화학양론적으로 조합된 $ZnTi_3$ 및 상기 $ZnTiO_3$ 에서 $Zn_{2-x}Mg_x$ 이온으로 치환된 $(Zn_{2-x}Mg_x)TiO_3$ 여기서, $x=0.02$ 에서 0.5의 조합을 가지는 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물을 제공한다.

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 ZnO 와 TiO_2 가 화학양론적으로 조합된 $ZnTiO_3$ 및 상기 조성을 기본조성으로 하고 상기 ZnO 와 MgO 로 치환된 $(Zn_{2-x}Mg_x)TiO_3$ 로 구성되는 1050~1250°C의 저온에서 소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물에 관한 것이다.

최근 무선 전화기, 휴대용 전화 등 이동 통신용 기기와 위성통신을 이용한 송수신기에 사용되는 전자부품에는 이용주파수의 고주파화, 소형화, 경량화가 요구되고 있다. 이에 따라 고주파 대응부품도 기존의 벌크형에서 표면실장이 가능한 적층

형 및 복합형으로 개발되어 대체해 나가고 있다.

일반적으로 세라믹 유전체는 전기회로에서 여러 가지 기능의 목적으로 사용되고 있는 바, 그 예를 들면 바이패싱(by-passing), 정합(coupling) 및 여파(filtering)등이다. 그 중에서 특히 온도보상용 세라믹 유전체는 정합(coupling)회로, 대역여파기(filters) 및 공진기(resonators) 등의 고주파용 소자의 제조에 주로 사용된다.

이러한 목적에 사용되기 위한 주요 전기적 특성으로는 높은 유전상수(dielectric constant : ϵ_r), 낮은 유전손실(dielectric loss : $\tan\delta$) 혹은 높은 품질계수(quality factor: Q) 및 낮은 정전용량 혹은 공진주파수의 온도계수(temperature coefficient of capacitance and/or resonant frequency: TCC and/or τ_f)이며, 그외에도 높은 절연저항과 기계적 강도, 낮은 열팽창계수 등이 요구된다. 실용상 타이밍(timing), 동조(tuning)와 같은 고주파용도로 적합한 특성요소 중 무엇보다도 중요한 것은 높은 품질계수와 정전용량 혹은 공진주파수의 안정성이다. 더군다나, 동조회로에서 회로의 공진주파수는 온도, 습도, 전압 및 전류의 변화와 같은 회로 주변환경에 대한 대응 또는 보상이 요구된다.

종래의 고주파 유전체 조성인 바륨 티타나이트계(BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{BaTi}_{12}\text{O}_{11}$), 마그네슘 티타나이트계 [$(\text{Mg},\text{Ca})\text{TiO}_3$], ZST 계 [$(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_3$], 바륨 페로브스카이트계 [$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$], ($\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}\text{ZrO}_3$ 계, ($\text{Ca},\text{Sr}\text{[(Li,Nb)\text{Ti}]\text{O}_3}$ 계 등은 소결온도가 적어도 $1300\sim1600^\circ\text{C}$ 의 고온이며, 더군다나 소결조제를 첨가하지 않고는 소자로서 사용될 수 있는 충분한 기계적 강도와 유전특성을 가진 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로 첫째, $1050\sim1250^\circ\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도에서 소결되고,

둘째, 소결조제 없이도 치밀한 미세구조와 우수한 유전특성을 가지며,

셋째, 다양한 온도보상 범위를 갖고,

넷째, 비교적 값싼 금속산화물 원료만으로 구성된 3성분계 조성을 갖는 온도 보상용 마이크로파 유전체 자기조성물을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 산화아연과 산화티타늄이 화학양론적으로 조합된 ZnTiO_4 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 ZnTiO_4 에서 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 으로 치환된 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ 여기서, $x=0.02$ 에서 0.5 , 바람직하게는 $x=0.20$ 에서 0.35 의 조합을 가지는 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물을 제공한다.

본 발명은 산화아연(ZnO)과 산화티타늄(TiO_2)이 화학양론적으로 조합된 티탄산아연 (ZnTiO_4)을 기본조성으로 하고 있으며, 제조방법은 다음과 같다.

출발물질로 시약급(순도 99.9%이상)의 산화아연(ZnO) 분말 및 산화티탄(TiO_2) 분말을 칭량한 다음 탈이온수와 지르코니아 볼을 써서 습식분쇄를 하고, 건조한 뒤, 상기 건조 분말에 PVA 바인더 수용액을 섞어 체로 거른 다음, 일축 가압 성형하여 디스크형 시편을 만든다. 제조된 시편을 $1100\sim1300^\circ\text{C}$ 에서 대기 분위기에서 소성한다.

한편, 위와 같은 ZnTiO_4 를 기본 조성으로 하여 공진주파수의 온도계수가 $0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 부근의 값을 얻기 위하여 ZnTiO_4 의 Zn 의 일부를 Mg 으로 치환하여 종래의 경우보다도 우수한 성질을 가지는 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ 를 얻는다.

즉, 본 발명은 $ZnTiO_3$ 의 공진주파수의 온도계수가 약 $+325\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이므로, 요구되는 온도특성인 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 의 온도계수를 갖도록 하기 위해서 부(negative)의 온도계수를 갖고 마이크로파 유전특성이 우수한 $MgTiO_3$ 를 적합한 보상용 유전체(compensation dielectrics)로 채택하여 Zn 과 Mg 가 적절한 비율의 조합을 가질 때 $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 및 그 부근에서 각각 양(positive) 및 음(negative)의 온도계수를 갖는 온도보상용 마이크로파 유전체 조성을 얻을 수 있다는 점에 착안한 것이다.

이와 같은 유전체 세라믹의 제조방법은 화학양론비(stoichiometric)인 $ZnTiO_3$ 의 $Zn_{2-x}Mg_xO$ 으로 치환하기 위하여 산화마그네슘(MgO)을 0.02에서 0.5mol, 바람직하게는 0.2에서 0.35mol 첨가하는 것으로, 이러한 조성은 $(Zn_xMg_x)TiO_3$, $x=0.02\sim0.5$ 를 실험조성으로 갖는다.

상기 조성은 종래의 것에 비해 비교적 낮은 온도에서 소성된다.

본 발명은 후술하는 실시예에 의해 보다 상세하게 설명될 것이나, 본 발명의 범위가 실시예의 조건에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

티탄산아연($ZnTiO_3$)를 제조하기 위해 출발물질로 시약급(순도 99.9%)의 산화아연 분말 1몰과 산화티타늄 분말 1몰을 칭량한 다음 탈이온수와 지르코니아 볼을 써서 24시간 동안 습식분쇄를 행하였다. 건조한 분말에 2중량%의 PVA 바인더 수용액을 섞어 100mesh의 체로 거른 다음, 98MPa의 압력으로 일축 가압성형하여 디스크형 시편을 만들었다. 제조된 시편을 1100~1300°C에서 각각 2시간씩 대기 분위기에서 300°C/시간의 승온율로 소성하였다.

이와같이 제조된 세라믹 유전체를 마이크로파 주파수 영역에서의 유전특성을 조사하기 위해 HP-8720C 네트워크 분석기를 사용하여 측정하였으며, 유전상수는 Hakki-Coleman의 유전체 공진기(dielectric rod resonator)법으로 측정하여 각 공진모드의 공진주파수에서의 값을 계산하여 구하였다. 품질계수와 온도계수는 투과형 공동공진기(transmission open cavity)법으로 측정하였다.

이러한 마이크로파 유전특성에 의한 본 발명의 각 소결온도에 따른 유전상수와 품질계수 및 온도계수를 아래의 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예인 $ZnTiO_3$ 조성의 마이크로파 유전특성

| 소결온도 (°C) | 유전상수 (ϵ_r) | 품질계수 (Q) | 공진주파수 (GHz) | 온도계수 (τ_t : ppm/ $^\circ\text{C}$) |
|--------------|--------------------------|-------------|----------------|--|
| 1100 | 100 | 5410 | 5.17 | +325 |
| 1200 | 99 | 4050 | 5.21 | |
| 1300 | 97 | 5020 | 5.23 | |

[실시예 2]

티탄산아연($ZnTiO_3$)을 기본 조성으로 하여 상기 티탄산아연의 Zn , O 이온을 Mg , O 이온으로 치환하기 위해 산화마그네슘을 0.02에서 0.5몰의 범위에서 첨가하여 $(Zn_{1-x}Mgx)TiO_3$, $x=0.02$ 에서 0.5의 실험조성을 갖는 유전체 조성물을 제조하였으며 상기 조성을 900°C에서 2시간 하소한 후, 1050에서 1250°C에서 각각 4시간 및 16시간씩 소성하는 것을 제외하고는 다른 실험조건은 상술한 실시예 1의 사항과 동일하도록 하였다.

아래의 표 2와 3은 본 발명의 실시예로서 치환원소인 Mg의 양을 0.02~0.5 mol, 소결조건을 1050~1250°C에서 각각 4시간과 16시간으로 했을 때의 유전특성을 나타낸 것이다.

[표 2]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mgx)TiO_3$ 조성의 마이크로파 유전특성(4시간 소결)

| x (mol) | 소결온도 (°C) | 유전상수 (ϵ_r) | 풍질계수 (Q) | 공진주파수 (GHz) | 온도계수 (τ_f : ppm/°C) |
|--------------|--------------|--------------------------|-------------|----------------|------------------------------|
| 0.02 | 1100 | 29.06 | 2060 | 9.2895 | +36 |
| | 1150 | 29.24 | 2330 | 9.2706 | +45 |
| | 1200 | 29.31 | 1970 | 9.2163 | +39 |
| | 1250 | 29.48 | 3380 | 9.3887 | +41 |
| 0.04 | 1100 | 27.74 | 2120 | 9.3524 | +45 |
| | 1150 | 28.40 | 2430 | 9.3285 | +38 |
| | 1200 | 29.39 | 1920 | 9.2759 | +33 |
| | 1250 | 28.97 | 3120 | 9.2854 | +40 |
| 0.08 | 1100 | 28.75 | 2370 | 9.3182 | +48 |
| | 1150 | 29.94 | 2430 | 9.2895 | +32 |
| | 1200 | 29.48 | 2030 | 9.2609 | +43 |
| | 1250 | 29.04 | 3360 | 9.3825 | +58 |
| 0.15 | 1100 | 24.94 | 4000 | 9.8076 | -14 |
| | 1150 | 28.54 | 2340 | 9.3139 | +48 |
| | 1200 | 29.28 | 2090 | 9.2588 | +50 |
| | 1250 | 21.26 | 4180 | 10.3950 | -48 |
| 0.30 | 1100 | 21.67 | 8850 | 10.2209 | -65 |
| | 1150 | 22.05 | 9750 | 10.2279 | -65 |
| | 1200 | 19.73 | 3450 | 10.3040 | -66 |
| | 1250 | 20.16 | 5110 | 10.3797 | -55 |
| 0.50 | 1100 | 20.50 | 6320 | 10.3082 | -65 |
| | 1150 | 20.77 | 5660 | 10.2997 | -66 |
| | 1200 | 20.92 | 7360 | 10.2867 | -67 |
| | 1250 | 20.31 | 6730 | 10.4515 | -73 |

[표 3]

실시예인 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 조성의 마이크로파 유전특성(16시간 소결)

| x (mol) | 소결온도 (°C) | 유전상수 (ε _r) | 품질계수 (Q) | 공진주파수 (GHz) | 온도계수 (τ : ppm/°C) |
|------------|--------------|---------------------------|-------------|----------------|----------------------|
| 0.02 | 1050 | 29.21 | 2350 | 9.4153 | +40 |
| | 1100 | 35.43 | 1920 | 9.3832 | +33 |
| | 1150 | 36.34 | 2440 | 9.3734 | +88 |
| | 1200 | 36.03 | 2340 | 9.3761 | +36 |
| | 1250 | 35.93 | 2040 | 9.3924 | +27 |
| 0.04 | 1050 | 28.13 | 2000 | 9.4568 | +39 |
| | 1100 | 28.09 | 2310 | 9.4056 | +45 |
| | 1150 | 28.77 | 2460 | 9.3496 | +42 |
| | 1200 | 29.14 | 2350 | 9.2903 | +48 |
| | 1250 | 28.67 | 1890 | 9.3379 | +40 |
| 0.08 | 1050 | 29.67 | 2210 | 9.4180 | +47 |
| | 1100 | 28.71 | 2480 | 9.3739 | +46 |
| | 1150 | 29.18 | 2740 | 9.3805 | +43 |
| | 1200 | 29.18 | 2560 | 9.3418 | +44 |
| | 1250 | 29.07 | 2240 | 9.3480 | +60 |
| 0.15 | 1050 | 21.15 | 4430 | 10.4160 | -29 |
| | 1100 | 26.07 | 3420 | 9.7231 | -1 |
| | 1150 | 29.34 | 2350 | 9.3099 | +42 |
| | 1200 | 28.69 | 2900 | 9.3577 | +52 |
| | 1250 | 21.36 | 2920 | 10.3955 | -57 |
| 0.30 | 1050 | 25.26 | 4110 | 10.0153 | -32 |
| | 1100 | 21.87 | 8150 | 10.3288 | -70 |
| | 1150 | 22.45 | 9390 | 10.2465 | -63 |
| | 1200 | 19.80 | 3960 | 10.4240 | -59 |
| | 1250 | 20.23 | 1440 | 10.3931 | -56 |
| 0.50 | 1050 | 22.30 | 2470 | 10.2898 | -72 |
| | 1100 | 20.60 | 2620 | 10.4334 | -60 |
| | 1150 | 20.97 | 6860 | 10.3986 | -67 |
| | 1200 | 20.80 | 8580 | 10.3339 | -70 |
| | 1250 | 19.55 | 610 | 10.4405 | -63 |

발명의 효과

본 발명은 실시예 1에서는 1몰의 산화아연과 1몰의 산화티탄을 조합한 티탄산아연을 기본조성으로 하고 있으며, 주요 유전특성으로는 유전상수 97에서 100, 품질계수 4050에서 5410(5.2GHz), 공진주파수의 온도계수가 약 +325인 유전체 자기조성물을 얻을 수 있다.

한편, 실시예 2에서는 위와 같은 ZnTiQ를 기본 조성으로하여 ZnTiQ의 Zn 일부를 Mg로 치환한 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 의 조성을 가지는 유전체 자기조성물은 종래의 경우보다 낮은 소결온도인 1050에서 1250°C에서도 유전상수는 20에서 35, 품질계수는 2000에서 9700(9에서 10GHz), Q x f가 20,000에서 100,000, 그리고 공진주파수의 온도계수가 -73에서 +88pp/°C인 우수한 유전특성을 갖는 실시예 1의 유전체 자기조성물에 비해 개량된 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물을 제공한다.

청구항 1. 산화아연과 산화티타늄이 화학양론적으로 조합된 ZnTiO인 저온소결이 가능한 온도 보상용 마이크로파 유전체 자기조성물.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 ZnTiO에서 Zn₂₊이온이 Mg_x이온으로 치환된 (Zn_{1-x}Mgx)TiO₃ 여기서, x= 0.02에서 0.5의 조합을 가지는 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물.

청구항 3. 제2항에 있어서, 상기 x가 0.20에서 0.35인 저온소결이 가능한 온도보상용 마이크로파 유전체 자기조성물.